

14ANA shh  
SN 10/797060  
ONO-112

F-26  
4

(3)-2

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    7 月    3 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 1 9 1 3 9 7  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 1 9 1 3 9 7 ]

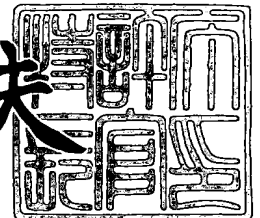
出      願      人  
Applicant(s):                      株式会社トクヤマ  
   株式会社トクヤマデンタル



2 0 0 4 年    5 月 1 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 0 3 8 9 9 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 TKP0307031

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 東京都台東区台東 1 丁目 3 8 番 9 号 株式会社トクヤマ  
デンタル内

【氏名】 原 忠司

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県下妻市下妻戊 2 8 6 - 2 グリーンアルス B 2 0  
2

【氏名】 鈴木 健

【発明者】

【住所又は居所】 東京都台東区台東 1 丁目 3 8 番 9 号 株式会社トクヤマ  
デンタル内

【氏名】 秋積 宏伸

【特許出願人】

【代表出願人】

【識別番号】 000003182

【氏名又は名称】 株式会社トクヤマ

【代表者】 中原 茂明

【連絡先】 東京都渋谷区渋谷 3 丁目 3 番 1 号 株式会社トクヤマ  
知的財産部 電話 0 3 - 3 4 9 9 - 8 9 4 6

【特許出願人】

【識別番号】 391003576

【氏名又は名称】 株式会社トクヤマデンタル

【代表者】 木田 泰次

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003584

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

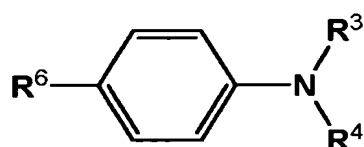
【発明の名称】 光重合開始剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A)  $\alpha$ -ジケトン化合物、(B) トリハロメチル基により置換された s-トリアジン化合物、(C) 芳香族アミン化合物、及び (D) 脂肪族アミン化合物からなる光重合開始剤であって、該 (D) 脂肪族アミン化合物が、窒素原子に 3 つの飽和脂肪族基がついた第 3 級アミン化合物であり、かつ、該飽和脂肪族基のうちの少なくとも 2 つは電子吸引性基により置換されている飽和脂肪族基である脂肪族アミン化合物であることを特徴とする光重合開始剤。

【請求項 2】 (C) 芳香族アミン化合物が、下記一般式

【化 1】



(式中、R<sup>3</sup> 及び R<sup>4</sup> は各々独立に、置換基を有していても良いアルキル基であり、R<sup>6</sup> は置換基を有していても良いアルキルオキシカルボニル基である。)

で示される芳香族アミン化合物である請求項 1 記載の光重合開始剤。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 記載の光重合開始剤を配合した歯科用光重合性組成物。

【請求項 4】 請求項 1 又は 2 記載の光重合開始剤、(E) 酸性基を有さないラジカル重合性単量体及び (F) 無機充填剤を含む 1 ペースト型の光重合型歯科用コンポジットレジン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、フォトレジスト材料、印刷製版材料、ホログラム材料、特に歯科用材料に有用な新規な光重合開始剤並びにこれを配合した 1 ペースト型の光重合型歯科用コンポジットレジンに関する。さらに詳しくは、環境光に対しては安定であるが、ハロゲンランプやキセノンランプ等の照射器の光照射により、著しく短

時間で速やかに重合が完結し、より高い硬化体物性を得られ、且つ、長期間保存しても活性の低下しない光重合開始剤並びに 1 ペースト型の光重合型歯科用コンポジットレジンを提供するものである。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

光照射によりラジカルまたはイオン種を発生し、重合性の不飽和化合物または環状化合物を重合させる光重合開始剤に関しては、種々の提案がなされている。一般的には、光を吸収しそれ自身が分解して重合活性種を生成する化合物や、さらに適当な増感剤を組み合わせた系が広く検討され、使用されている。

#### 【0003】

前者の例としては、アシルフォスフィンオキサイド化合物や  $\alpha$ -ジケトン化合物が知られており、後者の例としては  $\alpha$ -ジケトン化合物と第3級アミン化合物との組み合わせがよく知られ、特に歯科用材料の分野で有用に用いられている。

#### 【0004】

例えば、歯科用材料の分野では、当該光重合開始剤は、コンポジットレジンと呼ばれる（メタ）アクリレート系単量体および無機フィラー（充填材）を主成分とするペースト状組成物に添加し、該コンポジットレジンに光重合性のものとするために用いられる。当該コンポジットレジンにペーストの状態に歯牙の充填や成形を行った後に歯科用の光照射器等により光を照射して硬化させて使用される（以下、重合硬化させるために照射する光を「照射光」ともいう。一般にこのような照射は  $100 \sim 1500 \text{ mW/cm}^2$  の光源を用い、 $0 \sim 10 \text{ mm}$  程度の距離から行う）。具体的には、歯科診療室内で上記ペースト状組成物を、修復すべき歯牙の窩洞に充填し、歯牙の形に形成した後に、専用の光照射器を用いて照射光を照射して重合硬化させたり、あるいは歯科技工所内において上記組成物を石膏模型上で修復すべき歯牙の形に築盛し、これを光照射により重合硬化させてから硬化体を得、ついで歯科医院において、この硬化体を歯科用接着剤を用いて歯質に接着させる等の方法により歯の修復が行われている（例えば、非特許文献 1）。

#### 【0005】

しかしながら、上記の  $\alpha$ -ジケトン化合物と第3級アミン化合物とを組み合わせ、光重合開始剤として用いた場合には、充填や築盛等の操作をしている間にペーストの粘度が上昇してしまい、操作が困難になってしまうという問題があった。

#### 【0006】

この操作性低下の問題は、光重合開始剤として使用されているカンファーキノンおよびジメチル安息香酸エチルエステルに代表される第3級アミン化合物の組み合わせが、弱い光に対しても高い活性を有するため、口腔内を照らすデンタルライトあるいは蛍光灯のような室内灯等の光等（これらの光を以後「環境光」と呼ぶ。これらの光強度は、通常10000ルクス以下であり、照射光の強度の数%にも満たない。）に感応してしまい硬化が開始するのが原因である。このような現象は、光重合開始剤の添加量を減らしたり重合禁止剤を添加すれば回避することが出来る。

#### 【0007】

しかしながら、このような方法を適用した場合には、照射光を従来と同程度の時間照射しても十分な硬化が起こらずに、得られる硬化体の強度が低下する、硬化体の表面近傍に未重合モノマーが多量に残ってしまうという問題がしばしば起こる。このため、重合硬化を十分進行させるためには照射光の照射時間を長くする必要がある。しかしながら、上記コンポジットレジン患者の口腔内で使用されることが多く、照射時間を長く取るとは操作に時間がかかるだけでなく、患者にも多大な負担を強いるという問題があった。

#### 【0008】

即ち、上記従来の光重合開始剤を用いたペースト状組成物では、環境光に対する安定性と照射光に対する反応活性のバランスを取ることが困難、即ち環境光程度の弱い光では硬化が起こらず、他方、歯科用の光照射器等によって強い光照射を行うと急速に硬化するものを得ることはできなかった。

#### 【0009】

このような問題を解決すべく、 $\alpha$ -ジケトン化合物と第3級アミン化合物の組み合わせ以外の光重合開始剤が種々検討されており、例えば、（メタ）アクリレ

ート系重合性単量体、アシルフォスフィンオキサイド系重合開始剤及びアミン化合物を含んでなる光硬化性歯科用材料が知られている（例えば、特許文献1）。この歯科用材料は、十分な環境光安定性と高い硬化体物性を有するものの、硬化に要する光照射時間は従来の光硬化性歯科用材料と同程度であり、更なる短時間化に対する要求を満たすものではなかった。また、重合開始剤成分として、アリールヨードニウム塩、増感剤及び電子供与体を用いることも知られている（例えば、特許文献2）。この光重合開始剤を用いた組成物は重合硬化に要する照射光照射時間が従来に比べて短時間になっている。しかしながら、歯科治療に要する時間を短くするために、更なる短時間での硬化が望まれている。また、当該光重合開始剤を用いた場合には、環境光安定性には大きな改善は見られていない。

#### 【0010】

一方、トリハロメチル基で置換された s-トリアジン化合物は光照射により酸を発生する化合物であり、従来、光カチオン重合の重合開始剤として用いられてきたが、近年では、他の成分と組み合わせてラジカル重合の開始剤として用いられ始めている。例えば、アリアルボレート化合物、トリハロメチル基で置換された s-トリアジン化合物等の光酸発生剤及び可視光に吸収を有する色素からなるラジカル重合開始剤が提案されている（例えば、特許文献3、4）。

#### 【0011】

これら光重合開始剤においては、光酸発生剤が分解して酸を生じ、この酸がアリアルボレート化合物を分解して活性ラジカル種を生じ、重合を生起する。アリアルボレート化合物の分解によって生じる活性ラジカル種は極めて重合活性が高く、従来のラジカル重合開始剤に比して、酸素による重合阻害を受け難く、また、硬化時間も短く、さらに弱い光に対しても十分な活性を有するとの利点があり、歯科用の接着材用としては極めて有用である。

#### 【0012】

しかしながら、弱い光に対しても十分な活性を有するということは、逆に、環境光に対する安定性が低いということであり、このような光重合開始剤を歯科用コンポジットレジン用の光重合開始剤として用いることはあまり望ましくはない。

## 【非特許文献 1】

細田裕康編、「光重合型コンポジットレジンの基礎と臨床」、日本歯科出版、昭和 61 年 2 月 10 日、p. 9-20

## 【特許文献 1】

特開 2000-16910 号公報

## 【特許文献 2】

特開昭 63-273602 号公報

## 【特許文献 3】

特開平 1-138204 号公報

## 【特許文献 4】

特開平 9-3109 号公報

## 【0013】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、上記課題を解決し、環境光（弱い光）に対しては高い安定性を有し、しかもハロゲンランプやキセノンランプ等の照射器による強い光照射により、著しく短時間で重合が完結し、良好な硬化体物性を得られる歯科用コンポジットレジン用として有用な新規の光重合開始剤として、 $\alpha$ -ジケトン化合物及びトリハロメチル基により置換された s-トリアジン化合物、及びアミン化合物からなる光重合開始剤を見出し既に提案した（特願 2003-68737 号）。この光重合開始剤においては、アミン化合物として、芳香族アミン化合物と脂肪族アミン化合物とを併用することにより、芳香族アミン化合物のみを使用した場合よりも、硬化体を太陽光等の紫外光に暴露した時に着色が低減され、また、脂肪族アミン化合物のみを使用した場合よりも硬化速度を速くすることができる。

## 【0014】

しかしながら、本発明者らのさらなる検討によれば、（メタ）アクリレート系単量体に、上記光重合開始剤を配合した光重合性組成物において、脂肪族アミンとして N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジエチルアミノエチルメタクリレート等の第 3 級脂肪族アミン化合物を配合した場合には、50℃程度の比較的高温での保存時に、経時的に重合活性が低下するという問題点が



あることがわかった。歯科用材料においては、歯科医院等への輸送の際に、自家用車等で輸送される場合が多いが、夏季には、このような車内の温度が50℃を超えることも珍しくはない。また、50℃よりも低い温度でも、長期間の保存では、同様に重合活性の低下が起こることが予測される。

#### 【0015】

従って、本発明は、環境光（10000ルクス以下の白色光）に対しては高い安定性を有し、しかもハロゲンランプやキセノンランプ等の照射器による強い光照射により、著しく短時間で重合が完結し、良好な硬化体物性を得られる歯科用コンポジットレジン用として有用な新規の光重合開始剤であって、かつ、保存安定性にも優れる光重合開始剤を提供することを目的とする。

#### 【0016】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決すべく、鋭意検討を行った。その結果、前記 $\alpha$ -ジケトン化合物、トリハロメチル基により置換されたs-トリアジン化合物、及びアミン化合物からなる光重合触媒において、アミン化合物として特定のものを採用すると、保存安定性が向上することを見出し、本発明を完成した。

#### 【0017】

即ち本発明は、(A)  $\alpha$ -ジケトン化合物、(B) トリハロメチル基により置換されたs-トリアジン化合物、(C) 芳香族アミン化合物、及び(D) 脂肪族第3級アミン化合物からなる光重合開始剤であって、該(D) 脂肪族アミン化合物が、窒素原子に3つの脂肪族基がついた第3級アミン化合物であり、かつ、該脂肪族基のうちの少なくとも2つは電子吸引性基により置換されている脂肪族基である脂肪族アミン化合物であることを特徴とする光重合開始剤である。

#### 【0018】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の光重合開始剤に用いる(A)成分の $\alpha$ -ジケトン化合物としては公知の化合物が何ら制限なく使用できる。上記 $\alpha$ -ジケトン化合物を具体的に例示すると、カンファーキノン、カンファーキノンカルボン酸、カンファーキノンスルホン酸等のカンファーキノン類；ジアセチル、アセチルベンゾイル、2,3-ペ

ンタジオン、2, 3-オクタジオン、9, 10-フェナンスレンキノン、アセナフテンキノン等を挙げることができる。

#### 【0019】

使用する  $\alpha$ -ジケトン化合物は、重合に用いる光の波長や強度、光照射の時間、あるいは組み合わせる他の成分の種類や量によって適宜選択して使用すればよく、単独または2種以上を混合して使用することもできるが、一般的にはカンファーキノン類が好適に使用され、特にカンファーキノンが好ましい。また、添加量も組み合わせる他の成分や重合性単量体の種類によって異なるが、通常は重合性単量体100重量部に対して0.01~10重量部、より好ましくは0.03~5重量部の範囲である。配合量が多いほど照射光による硬化時間が短くなり、他方、少ないほど環境光安定性に優れる。

#### 【0020】

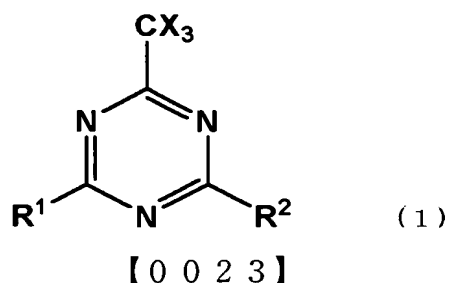
本発明の光重合開始剤における第二の成分は、(B)トリハロメチル基により置換されたs-トリアジン化合物（以下、単にトリアジン化合物とも称す）である。該トリアジン化合物は一般的に光酸発生剤として知られており、光カチオン重合開始剤の1成分としてしばしば用いられるが、 $\alpha$ -ジケトン化合物とアミン化合物よりなる一般的な光重合開始剤に該トリアジン化合物を添加することでラジカル重合活性が著しく向上する（硬化時間が短くなる）ことは予想外のことである。

#### 【0021】

本発明の上記トリアジン化合物としては、トリクロロメチル基、トリプロモメチル基等のトリハロメチル基を少なくとも一つ有するs-トリアジン化合物であれば公知の化合物が何ら制限なく使用できる。特に好ましいトリアジン化合物を一般式で示すと下記一般式(1)で表される。

#### 【0022】

## 【化 2】



(式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアルケニル基、及び置換基を有していてもよいアルコキシ基であり、 $X$  はハロゲン原子である。)

上記一般式 (1) 中、 $X$  で表されるハロゲン原子は塩素、臭素、ヨウ素の各ハロゲン原子が好適に使用されるが、塩素原子が置換したトリクロロメチル基を有する化合物を用いるのが一般的である。

## 【0024】

上記置換基を有していてもよいアルキル基としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $n$ -ヘキシル基等の非置換のアルキル基；トリクロロメチル基、トリブロモメチル基、 $\alpha, \alpha, \beta$ -トリクロロエチル基等のハロゲンにより置換されたアルキル基等の炭素数 1～10 のものが挙げられる。置換基を有していてもよいアリール基としては、フェニル基、 $p$ -メトキシフェニル、 $p$ -メチルチオフェニル基、 $p$ -クロロフェニル基、4-ビフェニリル基、ナフチル基、4-メトキシ-1-ナフチル基等の炭素数 6～12 のものが例示され、置換基を有していてもよいアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、2-フェニルエテニル基等の炭素数 2～12 のものが、置換基を有していてもよいアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1～10 のもの等が例示される。重合活性が高い一方で、後述する (D) 成分以外の第 3 級脂肪族アミン化合物を採用した場合の保存安定性が悪く、よって本発明の効果が顕著に得られる点で、置換あるいは非置換のアルキル基であることが特に好ましい。

## 【0025】

以下、トリハロメチル基により置換されたトリアジン化合物を具体的に例示す

ると、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリブロモメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス(トリブロモメチル)-s-トリアジン、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メチルチオフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-クロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2, 4-ジクロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-ブロモフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-トリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-n-プロピル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-( $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ -トリクロロエチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-スチリル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(p-メトキシフェニル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(o-メトキシフェニル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(p-ブトキシフェニル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(3, 4-ジメトキシフェニル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(3, 4, 5-トリメトキシフェニル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(1-ナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-ビフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等を挙げることができる。

#### 【0026】

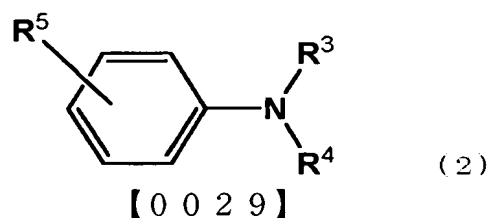
上記トリアジン化合物は1種または2種以上を混合して用いても構わない。また、その一般的な添加量は、重合性単量体100重量部に対して0.005～10重量部程度、より好ましくは0.03～5重量部程度である。

#### 【0027】

本発明の光重合開始剤における第三の成分は、(C) 芳香族アミン化合物である。当該芳香族アミン化合物は、窒素原子に結合した有機基のうちの少なくとも一つが芳香族基であるアミン化合物であればよく、公知のものが特に制限なく使用できるが、より重合活性が高く、また揮発性が低いため臭気が少なく、さらには入手が容易な点で、第3級窒素原子に一つの芳香族基と、2つの脂肪族基が結合したアミン化合物（以下、第3級芳香族アミン化合物とも称す）であることが好ましい。代表的な第3級芳香族アミン化合物としては下記一般式(2)で表されるものが挙げられる。

【0028】

【化3】



(式中、 $R^3$  及び  $R^4$  は各々独立に、置換基を有していてもよいアルキル基であり、 $R^5$  は水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、又は置換基を有していてもよいアルキルオキシカルボニル基である。)

上記置換基を有していてもよいアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ヘキシル基等の非置換のアルキル基；クロロメチル基、2-クロロエチル基等のハロゲンにより置換されたアルキル基；2-ヒドロキシエチル基等の水酸基により置換されたアルキル基等の炭素数1～6のものが挙げられる。置換基を有していてもよいアリール基としては、フェニル基、*p*-メトキシフェニル、*p*-メチルチオフェニル基、*p*-クロロフェニル基、4-ビフェニリル基等の炭素数6～12のものが例示され、置換基を有していてもよいアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、2-フェニルエテニル基等の炭素数2～12のものが、置換基を有していてもよいアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～10のも

の等が例示され、置換基を有していても良いアルキルオキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、アミルオキシカルボニル基、イソアミルオキシカルボニル基等のアルキルオキシ基部分の炭素数が1～10のものが例示される。

#### 【0030】

上記R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>としては、炭素数1～6のアルキル基であることが好ましく、炭素数1～3の非置換のアルキル基がより好ましい。このようなアルキル基を再度具体的に例示すると、メチル基、エチル基、n-プロピル基、2-ヒドロキシエチル基等が挙げられる。

#### 【0031】

また、R<sup>5</sup>としては、その結合位置がパラ位であることがより好ましく、さらには、アルキルオキシカルボニル基であることが好ましい。このようなアルキルオキシカルボニル基により置換された芳香族基を有するアミン化合物を用いることにより、後述する(D)成分と組み合わせた場合、より優れた保存安定性が得られる。

#### 【0032】

このようなR<sup>5</sup>がパラ位に結合したアルキルオキシカルボニル基である芳香族アミン化合物を具体的に例示すると、p-ジメチルアミノ安息香酸メチル、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸プロピル、p-ジメチルアミノ安息香酸アミル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、p-ジエチルアミノ安息香酸エチル、p-ジエチルアミノ安息香酸プロピル等が例示される。

#### 【0033】

また、一般式(2)で示される他の芳香族アミン化合物を具体的に例示すると、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジベンジルアニリン、N, N-ジメチル-p-トルイジン、N, N-ジエチル-p-トルイジン、N, N-ジ(β-ヒドロキシエチル)-p-トルイジン等が挙げられる。

#### 【0034】

これら芳香族アミン化合物は、1種または2種以上を混合して用いても構わな

い。また、その一般的な配合量は、重合性単量体 100 重量部に対して 0.01 ~ 5 重量部であり、より好ましくは 0.02 ~ 3 重量部である。

#### 【0035】

本発明の光重合開始剤における第四の成分は、(D) 脂肪族アミン化合物である。本発明においては、当該脂肪族アミン化合物は、窒素原子に 3 つの飽和脂肪族基がついた第 3 級アミン化合物であり、かつ、該飽和脂肪族基のうちの少なくとも 2 つは電子吸引性基により置換されている飽和脂肪族基である脂肪族アミン化合物であることが必要である。第 1 級及び第 2 級アミン化合物では揮発性が高く、歯科用として用いた場合に臭気等の問題があるため、一般に第 3 級アミン化合物が用いられる。第 3 級アミン化合物は、一般に第 1 級又は第 2 級アミン化合物よりも重合活性が高い傾向があるが、電子吸引性基により置換されている飽和脂肪族基を有すアミン化合物を用いることで、高い重合活性を得ることでき、さらに優れた保存安定性も得ることができる。

#### 【0036】

当該脂肪族アミン化合物における電子吸引性基は、該基が結合している飽和脂肪族基の炭素原子から電子を引きつけるような誘起効果を持つ基であり、公知の如何なる電子吸引性基でも良いが、化学的な安定性を考慮すると、水酸基；フェニル基、ナフチル基等のアリール基；エテニル基（ビニル基）、1-プロペニル基、エチニル基等の不飽和脂肪族基；フッ素原子；アルコキシル基；カルボニル基；カルボニルオキシ基又はシアノ基が好ましい。これらのなかでも、特に化合物の安定性に優れ、また合成が容易であり、かつ重合性単量体への溶解性に優れる点で、アリール基、不飽和脂肪族基又は水酸基であることが好ましく、水酸基が特に好ましい。

#### 【0037】

このような電子吸引性基で置換される飽和脂肪族基も特に制限されるものではなく、直鎖状、分枝状、環状のいずれでも良いが、合成や入手の容易さの点で、直鎖状又は分枝状の炭素数 1 ~ 6 の飽和脂肪族基であることが好ましい。また、上記電子吸引性基が置換（結合）する位置や数も特に制限されるものではないが、アミンの窒素原子に近い炭素原子上で置換している方がより保存安定性に優れ

る。好ましくは、窒素原子と結合している炭素原子上（飽和脂肪族基の1位）又はその隣の炭素原子上（同2位）で置換していることが好ましい。

#### 【0038】

このような電子吸引性基により置換されている飽和脂肪族基を具体的に例示すると、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシブチル基、2,3-ジヒドロキシプロピル基等の水酸基により置換されたもの；アリル基（エテニルメチル基）、2-プロピニル基（エチニルメチル基）、2-ブテニル基等の不飽和脂肪族基により置換されたもの；ベンジル基等のアリール基により置換されたもの等が挙げられる。

#### 【0039】

本発明の光重合開始剤における（D）成分としては、窒素原子に結合している3つの飽和脂肪族基のうち少なくとも2つは、このような電子吸引性基により置換されている飽和脂肪族基であることが必要である。後述する比較例に示したように、電子吸引性基により置換されている飽和脂肪族基が0又は1つでは、保存安定性の向上はほとんど見られない。

#### 【0040】

また、電子吸引性基により置換されていない飽和脂肪族基も特に制限されないが、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の直鎖状又は分枝状の炭素数1～6のアルキル基が好ましいものとして挙げられる。

#### 【0041】

このような、電子吸引性基により置換されている飽和脂肪族基を少なくとも2つの有す第3級脂肪族アミン化合物を具体的に例示すると、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-プロピルジエタノールアミン、N-エチルジアリルアミン、N-エチルジベンジルアミン等の電子吸引性基により置換されている飽和脂肪族基を2つ有す化合物；トリエタノールアミン、トリ（イソプロパノール）アミン、トリ（2-ヒドロキシブチル）アミン、トリアリルアミン、トリベンジルアミン等の電子吸引性基により置換されている飽和脂肪族基を3つ有す化合物が挙げられる。

#### 【0042】



これら (D) 成分の第 3 級脂肪族アミン化合物は、1 種または 2 種以上を混合して用いても構わない。また、その一般的な配合量は、重合性単量体 100 重量部に対して 0.005～5 重量部であり、より好ましくは 0.01～3 重量部である。

#### 【0043】

さらに、本発明の光重合開始剤において、前記 (C) 成分の芳香族アミン化合物と、上記 (D) 成分の第 3 級脂肪族アミン化合物は、両者の合計で、重合性単量体 100 重量部に対して 0.01～10 重量部の範囲とすることが好ましく、0.02～5 重量部とすることがより好ましく、さらにその質量比が (C) 成分 : (D) 成分 = 3 : 97～97 : 3 の範囲とすることが好適である。

#### 【0044】

本発明の光重合開始剤は重合性単量体を重合させるために用いられるものであり、特に制限なく公知の如何なる光重合性組成物用の重合開始剤として用いても良いが、なかでも、環境光安定性と硬化速度が共に優れたものに対する要求が特に強く、さらには一回当たりの使用量が少ないため、製造後、長期に保存されることの多い光重合型の歯科用コンポジットレジン用の重合開始剤として使用することが好ましい。

#### 【0045】

該光重合型の歯科用コンポジットレジンとは、ウ蝕等により欠損した歯牙を修復するために用いられる材料であり、一般には、(メタ)アクリレート系の重合性単量体と無機充填材を主成分とし、可視光の照射により重合硬化させるために光重合開始剤が配合されている。また、操作性を良好なものとするために、使用時に混合する必要のない 1 ペースト型の材料とされているものが多い。

#### 【0046】

以下に、本発明の光重合開始剤を用いた光重合性組成物の代表例である光重合型の歯科用コンポジットレジンをより詳しく説明する。

#### 【0047】

該光重合型の歯科用コンポジットレジンに含まれる重合性単量体としては、酸性基(スルホン酸基、カルボキシル基、リン酸残基等)を有さない(メタ)アク

リレート系の重合性単量体が、硬化速度や硬化体の機械的物性の観点から好適に用いられ、特に、複数の重合性官能基を有する、多官能の（メタ）アクリレート系重合性単量体が好ましい。当該多官能性の（メタ）アクリレート系重合性単量体としては、公知のものが特に制限なく使用できる。一般に好適に使用されるものを例示すれば、下記（I）～（III）に示されるものが挙げられる。

（I）二官能重合性単量体

（i）芳香族化合物系のもの

2, 2-ビス（メタクリロイルオキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス〔4-（3-メタクリロイルオキシ）-2-ヒドロキシプロポキシフェニル〕プロパン（以下、bis-GMAと略記する）、2, 2-ビス（4-メタクリロイルオキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-メタクリロイルオキシポリエトキシフェニル）プロパン（以下、D-2. 6Eと略記する）、2, 2-ビス（4-メタクリロイルオキシジエトキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-メタクリロイルオキシテトラエトキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-メタクリロイルオキシペンタエトキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-メタクリロイルオキシジプロポキシフェニル）プロパン、2（4-メタクリロイルオキシジエトキシフェニル）-2（4-メタクリロイルオキシトリエトキシフェニル）プロパン、2（4-メタクリロイルオキシジプロポキシフェニル）-2-（4-メタクリロイルオキシトリエトキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-メタクリロイルオキシプロポキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-メタクリロイルオキシイソプロポキシフェニル）プロパン及びこれらのメタクリレートに対応するアクリレート；2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のメタクリレートあるいはこれらメタクリレートに対応するアクリレートのような-OH基を有するビニルモノマーと、ジイソシアネートメチルベンゼン、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートのような芳香族基を有するジイソシアネート化合物との付加から得られるジアダクト等。

（ii）脂肪族化合物系のもの

エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレー

ト、トリエチレングリコールジメタクリレート（以下、3Gと略記する）、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレートおよびこれらのメタクリレートに対応するアクリレート；2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のメタクリレートあるいはこれらのメタクリレートに対応するアクリレートのような-OH基を有するビニルモノマーと、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ジイソシアネートメチルシクロヘキサン、イソフォロンジイソシアネート、メチレンビス（4-シクロヘキシルイソシアネート）のようなジイソシアネート化合物との付加体から得られるジアダクト；1, 2-ビス（3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）エチル等。

#### (II) 三官能重合性単量体

トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、トリメチロールメタントリメタクリレート等のメタクリレート及びこれらのメタクリレートに対応するアクリレート等。

#### (III) 四官能重合性単量体

ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート及びジイソシアネートメチルベンゼン、ジイソシアネートメチルシクロヘキサン、イソフォロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンビス（4-シクロヘキシルイソシアネート）、4, 4-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレン-2, 4-ジイソシアネートのようなジイソシアネート化合物とグリシドールジメタクリレートとの付加体から得られるジアダクト等。

#### 【0048】

これら多官能の（メタ）アクリレート系重合性単量体は、必要に応じて複数の種類のものを併用しても良い。

## 【0049】

さらに、必要に応じて、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、グリシジルメタクリレート等のメタクリレート、及びこれらのメタクリレートに対応するアクリレート等の単官能の（メタ）アクリレート系単量体や、上記（メタ）アクリレート系単量体以外の重合性単量体を用いても良い。

## 【0050】

なお、本発明の光重合開始剤の必須成分であるアミン化合物 { (C) 成分 + (D) 成分 } は、酸と反応して塩を生じ、重合活性を失う傾向があるため、（メタ）アクリル酸、p-（メタ）アクリロイルオキシ安息香酸、10-メタクリロイルオキシデカメチレンマロン酸、2-ヒドロキシエチルヒドロジェンフェニルフォスフェート等の酸性基を有する重合性単量体は、（メタ）アクリレート系単量体等の不純物等として不可避免的に混入してくる場合を除き、できる限り配合しない方が好ましい。なお、一般的な不純物量程度である場合には、前記アミン化合物を多めに使用することで重合活性を維持することが可能である。この場合、前記したアミン化合物の好適な配合量は、このような酸により中和されてしまった分を除く量である。なおこのとき、一般には、芳香族アミン化合物よりも脂肪族アミン化合物の方が塩基としての活性が高く、酸による中和も起こりやすいため、中和反応により消費されたのは全て（D）成分の脂肪族アミン化合物であるとして計算すると良い。

## 【0051】

また、前記無機充填材としては、歯科用コンポジットレジンの充填材として公知の無機充填材が何ら制限なく用いられるが、代表的な無機充填材を例示すれば、石英、シリカ、アルミナ、シリカチタニア、シリカジルコニア、ランタンガラス、バリウムガラス、ストロンチウムガラス等の金属酸化物類が挙げられる。また必要に応じて、ケイ酸塩ガラス、フルオロアルミノシリケートガラス等の歯科用の無機充填材として公知のカチオン溶出性の無機充填材を配合しても良い。これらは一種または二種以上を混合して用いても何ら差し支えない。

**【0052】**

また、これら無機充填材に重合性単量体を予め添加し、ペースト状にした後に重合させ、粉碎して得られる粒状の有機-無機複合充填材を用いても良い。

**【0053】**

これら充填材の粒径は特に限定されず、一般的に歯科用材料として使用されている  $0.01\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$  (特に好ましくは  $0.01 \sim 5\mu\text{m}$ ) の平均粒径の充填材が目的に応じて適宜使用できる。また、該充填材の屈折率も特に制限されず、一般的な歯科用の無機充填材が有する  $1.4 \sim 1.7$  の範囲のものが制限なく使用でき、目的に合わせて適宜設定すればよい。粒径範囲や、屈折率の異なる複数の無機充填材を併用しても良い。

**【0054】**

さらに、上記充填材の中でもとりわけ球状の無機充填材を用いると、得られる硬化体の表面滑沢性が増し、優れた歯科用コンポジットレジンとなり得る。

**【0055】**

上記無機充填材は、シランカップリング剤に代表される表面処理剤で処理することが、重合性単量体とのなじみを良くし、機械的強度や耐水性を向上させる上で望ましい。表面処理の方法は公知の方法で行えばよく、シランカップリング剤としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス ( $\beta$ -メトキシエトキシ) シラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン等が好適に用いられる。

**【0056】**

これらの充填材の割合は、使用目的に応じて、重合性単量体と混合したときの粘度 (操作性) や硬化体の機械的物性を考慮して適宜決定すればよいが、一般的には重合性単量体 100 重量部に対して 50 ~ 1500 重量部、好ましくは 70 ~ 1000 重量部の範囲で用いられる。

**【0057】**

また、歯牙の色調に合わせるために顔料、蛍光顔料、染料、紫外線に対する変色防止のために紫外線吸収剤を添加してもよいし、その他、歯科用コンポジットレジン成分として公知の添加剤を、本発明の効果に影響のない範囲で配合しても良い。

#### 【0058】

このような光重合型のコンポジットレジン製造方法は特に限定されず、公知の光重合型コンポジットレジン製造方法に従えばよい。一般的には、遮光下、配合する各成分を所定量秤とり、均一になるまで混練すればよい。

#### 【0059】

本発明の光重合開始剤を歯科用コンポジットレジンに配合する際の好適な配合量は、該光重合開始剤を構成する(A)～(D)成分が前記範囲内にあり、かつその合計量が、重合性単量体100重量部に対して、0.01～20重量部、さらには0.05～10重量部、特に好ましくは0.1～3重量部の範囲である。

#### 【0060】

本発明の光重合開始剤は上記のような1ペースト型の光重合型歯科用コンポジットレジンにおいて特に好適に使用されるが、重合性単量体と混合した光重合性組成物として、その他の用途にも使用できる。その用途としては特に限定されないが、例えば歯科用の接着剤や義歯床材料、さらにはフォトレジスト材料、印刷製版材料、ホログラム材料等が挙げられる。これら一般的な用途においては、前記(メタ)アクリレート系重合性単量体に加えて、しばしば重合の容易さ、粘度の調節、あるいはその他の物性の調節のために、上記(メタ)アクリレート系重合性単量体以外の他の重合性単量体を混合して重合することも可能である。これら他の重合性単量体を例示すると、フマル酸モノメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジフェニル等のフマル酸エステル類；スチレン、ジビニルベンゼン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンジマー等のスチレンあるいは $\alpha$ -メチルスチレン誘導体；ジアリルテレフタレート、ジアリルフタレート、ジアリルジグリコールカーボネート等のアリル化合物等を挙げることができる。これらの重合性単量体は単独または二種以上を一緒に使用することができる。

#### 【0061】

さらに本発明の光重合開始剤を配合した光重合性組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で他の公知の重合開始剤を配合しても良い。当該他の重合開始剤成分としては、過酸化ベンゾイル、クメンハイドロパーオキサイド等の有機過酸化物類；酸化バナジウム（IV）アセチルアセトナート、ビス（マルトラート）オキソバナジウム（IV）等の+IV価又は+V価のバナジウム化合物類；テトラフェニルホウ素ナトリウム、テトラフェニルホウ素トリエタノールアミン塩、テトラフェニルホウ素ジメチルー p-トルイジン塩、テトラキス（p-フルオロフェニル）ホウ素ナトリウム、ブチルトリ（p-フルオロフェニル）ホウ素ナトリウム等のアリールボレート化合物類；3, 3'-カルボニルビス（7-ジエチルアミノ）クマリン、7-ヒドロキシ-4-メチル-クマリン等のクマリン系色素類；ビス（2, 4, 6-トリメチルベンゾイル）-フェニルホスフィンオキサイド、ビス（2, 6-ジメトキシベンゾイル）-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキサイド等のアシルフォスフィンオキサイド類；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル等のベンゾインアルキルエーテル類；2, 4-ジエトキシチオキサノン、2-クロロチオキサノン、メチルチオキサノン等のチオキサノン誘導体；ベンゾフェノン、p, p'-ジメチルアミノベンゾフェノン、p, p'-メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体類等が挙げられる。但し、高い環境光安定性を得るためには、アリールボレート化合物類及び有機過酸化物はできる限り少量にした方がよい。また、クマリン系色素類等の色素類は、重合開始剤として作用するほどの量を配合すると、光重合性組成物の色調に大きな影響を与え、高い審美性を要求される歯科用コンポジットレジンにおいては、歯と異なる色調となってしまう傾向がある。

#### 【0062】

また、本発明の光重合開始剤を配合した光重合性組成物には、目的に応じその性能を低下させない範囲で水、有機溶媒や増粘剤等を添加することも可能である。当該有機溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、トルエン、ジクロロメタン、メタノール、エタノール、酢酸エチル等があり、増粘剤としてはポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール等の高分

子化合物や高分散性シリカが例示される。

### 【0063】

本発明の光重合開始剤を配合した光重合性組成物を硬化させる際には、 $\alpha$ -ジケトン系の光重合開始剤を硬化させるために用いられるのと同じ公知の光源を用いればよいが、低強度の光照射に対しては比較的安定で、他方、ある一定以上の高強度の光照射により急速に硬化するという本発明の光重合開始剤の特徴を生かすため、カーボンアーク、キセノンランプ、メタルハライドランプ、タングステンランプ、LED、ヘリウムカドミウムレーザー、アルゴンレーザー等の可視光線の光源が何ら制限なく使用される。照射時間は、光源の波長、強度、硬化体の形状や材質によって異なるため、予備的な実験によって予め決定しておけばよい。

### 【0064】

#### 【実施例】

以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。なお、以下の実施例及び比較例で用いた化合物の略称（カッコ内）を以下に示す。

### 【0065】

#### （1）略称・略号

##### （A） $\alpha$ -ジケトン

・カンファーキノン（CQ）

##### （B）トリハロメチル基により置換されたs-トリアジン化合物

・2, 4, 6-トリス（トリクロロメチル）-s-トリアジン（TC T）

・2-フェニル-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン（PBC T）

##### （C）芳香族アミン化合物

・N, N-ジメチルp-安息香酸エチル（DMBE）

・N, N-ジメチルp-安息香酸イソアミル（DMBI）

・N, N-ジエチルp-トルイジン（DEPT）

##### （D）脂肪族アミン化合物



(D-1) 電子吸引性基により置換されている飽和脂肪族基を 2～3 つ有する化合物

- ・ トリエタノールアミン (TEOA)
- ・ N-エチルジエタノールアミン (EDEOA)
- ・ N-メチルジエタノールアミン (MDEOA)
- ・ トリアリルアミン (TAA)

(D-2) 電子吸引性基により置換されている飽和脂肪族基を 1 つしか有さない化合物

- ・ N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート (DMEM)
- ・ N, N-ジエチルエタノールアミン (DEEOA)

(D-3) 電子吸引性基により置換されている飽和脂肪族基を有さない化合物

- ・ トリエチルアミン (TEA)

(E) 重合性単量体

- ・ 2, 2-ビス [(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ) フェニル] プロパン (bis-GMA)
- ・ 2, 2-ビス (4-(メタクリロイルオキシポリエトキシフェニル) プロパン (D2.6E)
- ・ トリエチレングリコールジメタクリレート (3G)
- ・ 1, 6-ビス (メタクリルエチルオキシカルボニルアミノ) トリメチルオキサシ (UDMA)

(F) 無機充填材

- ・ 球状シリカ-ジルコニア、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシトリメトキシシラン表面処理物; 平均粒径;  $0.5 \mu\text{m}$  (F-1)
- ・ 球状シリカ-チタニア、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシトリメトキシシラン表面処理物; 平均粒径;  $0.08 \mu\text{m}$  (F-2)

(G) その他の成分 (重合禁止剤)

- ・ ハイドロキノンモノメチルエーテル (HQME)

また、光硬化性コンポジットレジンの調製方法、硬化特性 (環境光安定性、硬化時間) 及び硬化体の機械的強度の測定は以下の方法を用いた。

## 【0 0 6 6】

## (1) 光硬化性コンポジットレジン調製方法

重合性単量体に対し所定量の光重合開始剤と無機充填材を加え、赤色光下にて均一に攪拌して調製した。

## 【0 0 6 7】

## (2) 照射光による硬化速度

6 mm  $\phi$   $\times$  1. 0 mm の孔を有するポリテトラフルオロエチレン製のモールドにペーストを充填してポリプロピレンフィルムで圧接し、歯科用光照射器（トクソーパワーライト、トクヤマデンタル社；光出力密度 7 0 0 mW / c m <sup>2</sup>）をポリプロピレンフィルムに密着して 5 秒、1 0 秒、1 5 秒と 5 秒間隔で照射し、それぞれの照射時間での硬化体の硬さを手で触って以下の基準で評価した。

## 【0 0 6 8】

○：十分硬化して硬い。

## 【0 0 6 9】

△：少し硬化しているが柔らかいゲル状。

## 【0 0 7 0】

×：全く硬化していない。

## 【0 0 7 1】

## (3) 硬化体の硬度（ヴィッカース硬度）

6 mm  $\phi$   $\times$  1. 0 mm の孔を有するポリテトラフルオロエチレン製のモールドにペーストを充填してポリプロピレンフィルムで圧接し、歯科用光照射器（L U X ・ O ・ M A X、アケダデンタル社；光出力密度 1 3 7 mW / c m <sup>2</sup>）をポリプロピレンフィルムに密着して 1 0 秒照射し、硬化体を調製した。得られた硬化体を微小硬度計（松沢精機製 M H T - 1 型）にてヴィッカース圧子を用いて、荷重 1 0 0 g f、荷重保持時間 3 0 秒で試験片にできたくぼみの対角線長さにより求めた。

## 【0 0 7 2】

## (4) 保存安定性の評価

調製した光硬化性コンポジットレジン を 5 0 ℃ に設定したインキュベーター内

に保管し、一定期間毎に（３）と同様な方法でヴィッカーズ硬度を測定し、得られたヴィッカーズ硬度値の経時変化から保存安定性を評価した。

### 【0073】

#### （５）環境光安定性試験

ペースト状の硬化性組成物試料の表面が10000ルクスになるように光源と試料との距離を設定した。光源には15W蛍光灯（松下電器製、商品名パルク）を用い、試料表面の照度は、照度計（デジタルルクスマーターFLX-1330、東京硝子器械製）を用いて測定した。作製したペースト状の硬化性組成物をポリプロピレンフィルムに0.03g量り採り、上記蛍光灯の光を所定時間時間照射した後、試料を押しつぶし、試料内部が固まり始めた時間を計測した。なお、照射時間は5秒間隔とした。この時間が長いほど環境光安定性に優れ、良好な操作余裕時間を得ることができる。

### 【0074】

#### （６）曲げ強度

ステンレス製型枠に硬化性組成物を充填し、ポリプロピレンで圧接した状態で、一方の面から10秒×3回、全体に光が当たるように場所を変えてトクソーパワーライトにて光照射を行なった。ついで、反対の面からも10秒×3回の光照射を行ない硬化体を得た。＃800の耐水研磨紙にて、硬化体を2×2×25mmの角柱状に整え、この試料片を試験機（島津製作所製、オートグラフAG5000D）に装着し、支点間距離20mm、クロスヘッドスピード1mm/分で3点曲げ破壊強度を測定した。

### 【0075】

#### 実施例1～5

bisGMA（60重量部）、3G（40重量部）からなる重合性単量体100重量部、無機充填材F-1を105重量部、F-2を45重量部、重合禁止剤としてHQMEを0.15重量部、及び表1に示す光重合開始剤からなる光硬化型コンポジットレジンに暗所下、メノウ乳鉢を用いて攪拌混合してペースト状の組成物を調製した。上記ペーストの環境光安定性、硬化速度を評価し、光照射の所定時間を10秒間として得られた硬化体のヴィッカーズ硬度及び曲げ強度を測

定した。また、保存安定性に関しても評価を行なった。結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 6 】

【表 1】

	光重合開始剤／重量部				環境光安定性 秒	硬化速度			曲げ強度	保存安定性(グイッカース硬度) 期間(日)		
	$\alpha$ -ジケトン	芳香族アミン	脂肪族アミン	トリアジン化合物		5秒	10秒	15秒		0日	7日	14日
実施例1	CQ 0.2	DMBE 0.25	TEOA 0.25	TCT 0.20	40	○			150	31	29	26
実施例2	CQ 0.2	DEPT 0.35	TEOA 0.35	TCT 0.30	35	○			145	25	20	18
実施例3	CQ 0.2	DMBE 0.25	EDEOA 0.25	TCT 0.20	30	○			140	31	30	20
実施例4	CQ 0.2	DMBE 0.25	MDEOA 0.25	TCT 0.20	35	○			142	30	28	19
実施例5	CQ 0.2	DMBE 0.25	TAA 0.25	TCT 0.20	35	○			140	29	27	19
比較例1	CQ 0.2	DMBE 0.25	DMEM 0.25	TCT 0.20	30	○			130	27	10	8
比較例2	CQ 0.2	DMBE 0.25	DEEOA 0.25	TCT 0.20	35	○			135	32	10	7
比較例3	CQ 0.2	DMBE 0.25	TEA 0.25	TCT 0.20	35	○			138	30	10	9
比較例4	CQ 0.2	DMBE 0.25	TEOA 0.25	0	20	×	×	△	<50	6	6	5
比較例5	CQ 0.3	DMBE 0.25	TEOA 0.25	0	20	×	△	△	<50	7	6	6

重合性単量体組成: bis-GMA/3G=60/40(重量部)

無機充填材組成: E-1/E-2=105/45(重量部)

重合禁止剤: HQME=0.15(重量部)

## 【0077】

## 比較例 1～5

実施例 1～5 と同様に、表 1 に示す組成からなるペースト状の光硬化型コンポジットレジン を調製し、環境光安定性、硬化速度、曲げ強度及びヴィッカース硬度による保存安定性を評価した。なお、ヴィッカース硬度の測定は光照射の所定時間を 10 秒として得られた硬化体で行なった。

## 【0078】

実施例 1～5 及び比較例 1～3 から理解されるように、 $\alpha$ -ジケトン化合物、トリハロメチル基により置換された s-トリアジン化合物、芳香族アミン化合物及び脂肪族アミン化合物からなる光重合開始剤を配合した光重合性組成物は調整直後には、高い環境光安定性と良好な硬化速度、高い曲げ強度を有している。

## 【0079】

しかしながら、脂肪族アミン化合物として、本発明に規定する化合物を採用した場合には、50℃で 14 日間保存しても、ヴィッカース硬度は初期（0 日）の 2/3 程度以上維持するのに対し、脂肪族アミン化合物として、本発明に規定する化合物ではないもの、即ち、電子吸引性基により置換されている飽和脂肪族基を全く有さないか 1 つしか有さない脂肪族第 3 級アミン化合物を用いた場合には、50℃で 7 日間保存の時点ですでに、初期値の 1/2～1/3 まで低下してしまっており、14 日後には、1/3～1/4 になっている。

## 【0080】

さらに、実施例 1 と実施例 2 との比較から理解されるように、芳香族アミン化合物として、前記一般式（2）において、R<sup>5</sup>がアルキルオキシカルボニル基である化合物を採用することにより、より良好な保存安定性が得られる。また実施例 1 と実施例 3、4 との比較から理解されるように、脂肪族第 3 級アミン化合物として、窒素原子に結合している 3 つの飽和脂肪族基がすべて電子吸引性基により置換されている飽和脂肪族基であるほうが保存安定性がより良好である。さらに実施例 1 と実施例 5 との比較から理解されるように、電子吸引性基が水酸基である場合に、保存安定性が特に良好である。

## 【0081】

また、比較例 4 及び 5 は本発明の光重合開始剤における必須成分である、トリハロメチル基により置換された s-トリアジン化合物が配合されていない場合の例である。比較例 4 と実施例 1、2 との比較から理解されるように、s-トリアジン化合物が配合されない場合には、硬化速度が極めて遅く、また曲げ強度、ヴィッカース硬度も著しく低いものとなる。比較例 5 は比較例 4 の 1.5 倍量の  $\alpha$ -ジケトン配合した場合の結果であるが、これによっても、s-トリアジン化合物を配合した場合ほどの硬化速度の向上はなく、さらには環境光安定性が低下している。

#### 【0082】

実施例 6～11、比較例 6、7

用いた重合性単量体を、bisGMA（60 重量部）、3G（40 重量部）から、D2.6E（70 重量部）、3G（25 重量部）及びUDMA（5 重量部）のものへ変更した以外は、実施例 1～5 と同様にして光硬化型コンポジットレジンを調製し、各物性を測定評価した。配合した光重合開始剤の組成及び評価結果を表 2 に示す。

#### 【0083】

【表 2】

	光重合開始剤/重量部						環境光安定性 秒	硬化速度			曲げ 強度 MPa	保存安定性(グイッカース硬度) 期間(日)		
	$\alpha$ -ジケトン	芳香族アミン	脂肪族アミン	トリアジン化合物	5秒	10秒	15秒					0日	7日	14日
実施例6	CQ 02	DMBE 025	TEOA 025	TCT 030	○						133	24	17	18
実施例7	CQ 02	DMBE 035	TEOA 035	TCT 040	○						140	24	24	23
実施例8	CQ 02	DMBE 021	TEOA 049	TCT 040	○						135	22	21	20
実施例9	CQ 02	DMBE 025	EDEOA 025	TCT 030	○						130	24	23	16
実施例10	CQ 02	DMBE 025	MDEOA 025	TCT 030	○						128	24	22	16
実施例11	CQ 02	DMBE 025	TAA 025	TCT 030	○						130	23	20	15
比較例6	CQ 02	DMBE 025	TEOA 025	0	×	×	△				<50	7	6	6
比較例7	CQ 02	DMBE 025	TEA 025	TCT 030	○						128	24	9	5

重合性単量体組成: D2.6E/3G/UDMA=70/25/5(重量部)

無機充填材組成: E-1/E-2=105/45(重量部)

重合禁止剤: HQME=015(重量部)



**【 0 0 8 4 】**

実施例 1 2 ～ 2 2、比較例 8

用いた重合開始剤構成成分の配合量、種類を表 3 に示したものに変えた以外は、実施例 1 ～ 5 と同様にして光硬化型コンポジットレジンを調製し、各物性を測定評価した。配合した光重合開始剤の組成及び評価結果を表 3 に示す。

**【 0 0 8 5 】**

【表3】

	光重合開始剤／重量部					環境光安定性 秒	硬化速度			曲げ強度 MPa	保存安定性(ウイッカース硬度) 期間(日)		
	$\alpha$ -ジケトン	芳香族アミン	脂肪族アミン	トリアジン化合物			5秒	10秒	15秒		0日	7日	14日
実施例12	CQ 0.2	DMBE 0.35	TEOA 0.35	TCT 0.20		40	○			151	32	27	24
実施例13	CQ 0.2	DMBE 0.25	TEOA 0.25	TCT 0.30		40	○			153	33	27	26
実施例14	CQ 0.2	DMBE 0.25	TEOA 0.25	TCT 0.40		35	○			155	32	27	27
実施例15	CQ 0.2	DMBE 0.35	TEOA 0.15	TCT 0.20		40	○			152	32	31	28
実施例16	CQ 0.2	DMBE 0.35	TEOA 0.35	PBCT 0.30		35	○			150	25	22	20
実施例17	CQ 0.2	DMBI 0.35	TEOA 0.35	TCT 0.20		35	○			150	30	28	27
実施例18	CQ 0.2	DMBE 0.35	EDEOA 0.35	TCT 0.30		35	○			151	34	33	23
実施例19	CQ 0.2	DMBE 0.25	MDEOA 0.25	TCT 0.30		40	○			150	34	32	21
実施例20	CQ 0.2	DMBE 0.35	MDEOA 0.35	TCT 0.30		35	○			152	33	32	20
実施例21	CQ 0.2	DMBE 0.35	MDEOA 0.35	TCT 0.40		35	○			155	32	30	21
実施例22	CQ 0.2	DMBE 0.35	TAA 0.35	TCT 0.30		35	○			149	31	29	21
比較例 8	CQ 0.2	DMBE 0.35	DEEOA 0.35	TCT 0.30		30	○			140	28	14	10

重合性単量体組成: bis-GMA/3G=60/40(重量部)  
 無機充填材組成: E-1/E-2=105/45(重量部)  
 重合禁止剤: HQME=0.15(重量部)

## 【 0 0 8 6 】

## 【発明の効果】

本発明の光重合開始剤は、従来公知の光重合開始剤と比較して、強い照射光に対して同じ硬化速度であれば、環境光（弱い光）に対する安定性が高く、逆に、環境光安定性が同等であれば遥かに速く重合硬化を完結させることができる。しかも、本発明の光重合開始剤は保存安定性に優れており、高温で長時間保存しても重合活性が低下しない。さらに、得られた硬化体は機械的強度が高く、歯科用充填材である光重合性コンポジットレジンとして特に好適に使用できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 蛍光灯による室内照明光や、口腔内を照らすデンタルライト等の10000ルクス以下の環境光に対しては安定であり操作性に優れる一方、重合用光照射器を用いた強い光照射に対しては迅速に硬化し、優れた物性の硬化体を与えると共に、高温での保存安定性にも優れた、歯科用コンポジットレジン用として好適な光重合開始剤。

【解決手段】 (A) カンファーキノン等の $\alpha$ -ジケトン、(B) 2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等のトリハロメチル基により置換されたトリアジン化合物、(C) N, N-ジメチル安息香酸エチル等の芳香族アミン化合物、及び(D) トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン等の、窒素原子に3つの飽和脂肪族基がついた第3級アミン化合物であり、かつ、該飽和脂肪族基のうちの少なくとも2つは電子吸引性基により置換されている飽和脂肪族基である脂肪族アミン化合物からなる光重合開始剤。

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-191397
受付番号	50301112974
書類名	特許願
担当官	末武 実 1912
作成日	平成15年 8月19日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】	平成15年 7月 3日
【特許出願人】	申請人
【識別番号】	000003182
【住所又は居所】	山口県周南市御影町1番1号
【氏名又は名称】	株式会社トクヤマ
【特許出願人】	
【識別番号】	391003576
【住所又は居所】	東京都台東区台東1丁目38番9号
【氏名又は名称】	株式会社トクヤマデンタル

特願 2 0 0 3 - 1 9 1 3 9 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 3 1 8 2 ]

1. 変更年月日	2 0 0 3 年 4 月 2 3 日
[変更理由]	住所変更
住 所	山口県周南市御影町 1 番 1 号
氏 名	株式会社トクヤマ

特願 2 0 0 3 - 1 9 1 3 9 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 3 9 1 0 0 3 5 7 6 ]

1. 変更年月日 2 0 0 1 年 1 0 月 2 日

[変更理由] 名称変更

住所変更

住 所 東京都台東区台東 1 丁目 3 8 番 9 号

氏 名 株式会社 トクヤマ デンタル